

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330157

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01B 3/12
H01P 1/20
H01P 7/10

(21)Application number : 09-141307

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : YOSHIDA MASASHI

(54) CERAMIC DIELECTRIC SUBSTANCE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ceramic dielectric substance not containing expensive rare earth element, and having a high dielectric constant and a high Q-value, and further to provide a method for producing the ceramic dielectric substance.

SOLUTION: This ceramic dielectric substance is (1) the one having a composition of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [with the proviso that $0 \leq x \leq 0.5$] and a tetragonal $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type crystal structure, or (2) the one having a composition of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [with the proviso that $0 \leq x \leq 0.5$] and a tetragonal $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type crystal structure. The substance is produced by mixing each of at least one kind of oxide, chloride, nitrate, oxalate and carbonate of Ca, Sr and Ti respectively so as to form the composition of (1) or (2), and keeping the obtained mixture within a temperature region of $\geq 1200^\circ\text{C}$ for ≥ 1 hr.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to dielectric materials used for the dielectric resonator filter etc. which are used for communication using microwave or dielectric materials used as a substrate of the filter of microstrip structure or strip structure, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The dielectric materials made from porcelain (ceramics) are well used as materials for electronic parts, such as substrates of the filter of microstrip structure or strip structure, such as a dielectric resonator filter used for communication using microwave. In these dielectric materials, it is required that a dielectric constant should be large and dielectric loss (1/Q) should be small (namely, Q value is large). It is because the miniaturization of electronic parts, such as a filter, will become easy if a dielectric constant is large.

[0003] $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)_{2/(x+2)}\text{TiO}_3$ is known [specific inductive capacity] or more for fQ value as not less

than 6000-GHz dielectric materials. However, since an expensive rare earth element is used for these dielectric materials, they have the fault of becoming a high cost.

[0004]On the other hand, although SrTiO_3 and CaTiO_3 are known as a material of the high permittivity which does not use a rare earth element, fQ value is as small as 2000 GHz and about 5000 GHz respectively.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in view of such a situation, and an object not using an expensive rare earth element of this invention is to have high permittivity and to provide a ceramic dielectric material with high fQ value, and a manufacturing method for the same.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating examination, this invention person is a compound which consists of four elements of Sr, Ca, Ti, and O (oxygen), does the knowledge of that by which a ratio of Sr to Ca fulfills predetermined conditions having high permittivity and high Q value, and came to make this invention.

[0007]A gist of this invention is in the following ceramic dielectric materials (invention of (1) and (2)), and those manufacturing methods (invention of (3) and (4)).

[0008](1) A ceramic dielectric material expressing a presentation with $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (however,

0<= x <=0.5), and having a tetragonal $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type crystal structure.

[0009](2) A ceramic dielectric material expressing a presentation with ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ (however, 0<= x <=0.5), and having a tetragonal $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type crystal structure.

[0010]About each of Ca, Sr, and Ti, (3) The oxide, a chloride, At least one sort of powder of a nitrate, an oxalate, and the carbonation things, A manufacturing method of a ceramic dielectric material given in the above (1) mixing so that a ratio of said metallic element may enter within the limits of a ratio of these metallic elements in a presentation indicated above (1), and holding in a not less than 1200 ** temperature region for 1 hour or more.

[0011]About each of Ca, Sr, and Ti, (4) The oxide, a chloride, At least one sort of powder of a nitrate, an oxalate, and the carbonation things, A manufacturing method of a ceramic dielectric material given in the above (2) mixing so that a ratio of said metallic element may enter within the limits of a ratio of these metallic elements in a presentation indicated above (2), and holding in a not less than 1200 ** temperature region for 1 hour or more.

[0012]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention (above (1) invention of - (4)) is explained in detail.

[0013]The invention of the above (1) is a ceramic dielectric material which a presentation is expressed with ${}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (however, 0<= x <=0.5), and has a $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type crystal structure. If x exceeds 0.5, dielectric loss becomes large and the reason which limits x to 0.5 (0 is included) or less is not suitable [fQ value is smaller than 6000 GHz, therefore] as a microwave filter material. When things other than a $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type crystal structure are contained, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)$ It becomes a mixture of the compound of not only ${}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (however, 0<= x <=0.5) but a variety, and the good thing of dielectric characteristics is not obtained.

[0014]The invention of the above (2) is a ceramic dielectric material which a presentation is expressed with ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ (however, 0<= x <=0.5), and has a $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type crystal structure. It is because fQ value is smaller than 6000 GHz, it becomes large to limit x to 0.5 (0 is included) or less and its dielectric loss is unsuitable as a microwave filter material, if x exceeds 0.5 similarly in the invention of (1). When things other than a $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type crystal structure are similarly contained in the invention of (1), $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)$ It becomes a mixture of the compound of not only ${}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (however, 0<= x <=0.5) but a variety, and the good thing of dielectric characteristics is not obtained too.

[0015]The above (1) and the ceramic dielectric material of (2) have high permittivity, and their fQ value is high, and they are preferred as a microwave filter material.

[0016]The above (3) and the invention of (4) are a manufacturing method of the dielectric materials of (1), and a manufacturing method of the dielectric materials of (2), respectively.

[0017]In the method of (3), the powder of the compound of Ca, Sr, and Ti, The presentation the ratio of these metallic elements is indicated to be above (1), i.e. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)$, ${}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, Mix so that it may enter within the limits of the ratio of these metallic elements in (0<= x <=0.5 [however,]), and hold for 1 hour or more, and it is made to react in a not less than 1200 ** temperature region, and is considered as a sintered compact.

[0018]It is because only material with small fQ value is obtained at a temperature lower than 1200 ** as

limiting sintering temperature to not less than 1200 °C is shown in the example mentioned later. Although a maximum in particular is not limited, even if it exceeds 1400 °C, since it hardly changes but a manufacturing cost only increases, it is preferred [fQ value] to consider it as 1400 °C.

[0019] Since sintering does not fully advance, a precise material is not obtained, unless it fills in 1 hour and a dielectric constant becomes small, sintering time is made into 1 hours or more. Although a maximum in particular is not limited, since most improvement in the characteristic is not found even if it heats for 10 hours or more, it is preferred to consider it as 10 hours.

[0020] As a compound of Ca, Sr, and Ti, each metal oxide, chloride, nitrate, oxalate, or carbonation thing of these can be used. What is necessary is just to use one sort of these compounds, or two sorts or more also about which metal.

[0021] Suppose that it is powdered when using it. Although powdered particle diameter in particular is not limited, when sintering treatment is performed at a next process, a sintering reaction should just be the particle diameter which is a grade which fully advances in at least 1 hour. Desirable particle diameter is 3 micrometers or less.

[0022] In the method of (4), in the method of (3), similarly the powder of the compound of Ca, Sr, and Ti, The presentation the ratio of these metallic elements is indicated to be above (2), i.e. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, Mix so that it may enter within the limits of the ratio of these metallic elements in $(0 \leq x \leq 0.5)$ [however,], and hold for 1 hour or more, and it is made to react in a not less than 1200 °C temperature region, and is considered as a sintered compact.

[0023] In the method of (4), the desirable upper limit and reason of the reason for making sintering temperature not less than 1200 °C, and making sintering time into 1 hours or more and sintering temperature, and sintering time are the same as the case of the method of (3) mentioned above.

[0024] As a compound of Ca, Sr, and Ti, each metal oxide, chloride, nitrate, oxalate, or carbonation thing of these can be similarly used in the method of (3). What is necessary is just to use one sort of these compounds, or two sorts or more also about which metal. It is the same as the case of the method of (3) to suppose that it is powdered when using it.

[0025] According to these (3) and the method of (4), it is above (1) and the high permittivity of (2), and the ceramic dielectric material of high Q value can be manufactured easily.

[0026]

[Example]

(Example 1) The ratio of these metallic elements [in / for SrCO_3 , TiO_2 , and CaCO_3 / in the ratio of a metallic element / $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$]. After having mixed so that however, x might become (having made it change within the limits of 0-0.7), and holding at 1000 °C with an electric furnace for 1 hour, it ground and mixed and operated orthopedically on the cylindrical pellet with a diameter of 30 mm and a height of 20 mm, and with the electric furnace, it held at 1400 °C for 1 hour, and sintered at it.

[0027] The dielectric constant and Q value of the sintered compact (sample) which were obtained were measured using network analyzer HP8510.

[0028] A result is shown in Table 1.

[0029] It decreased somewhat as x of specific inductive capacity increased, so that clearly from this result, but when x was 0.5 or less, the high value exceeding 90 was obtained. fQ value is the highest when x is 0.2,

and in $0 \leq x \leq 0.5$, the high value of not less than 6000 GHz was obtained.

[0030] Drawing 1 is a figure showing the sintering temperature about ${}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and the relation of Q value (it displays with fQ value). Namely, the ratio of these metallic elements [in / for SrCO_3 , TiO_2 , and CaCO_3 / in the ratio of a metallic element / ${}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{10}$]. After mixing so that it may be set to ($x=0.4$ or $x=0.1$), and carrying out temporary quenching at 1100 ** for 1 hour, it grinds and mixes and operates orthopedically like the above. [however,]

Then, it is the result of measuring the Q value of the sintered compact obtained by changing sintering temperature in 1100-1600 **, and sintering it.

In the case of $x=0.4$, O seal of - seal in a figure is a case of $x=0.1$.

[0031] As shown in this figure, in any [of $x=0.4$ and $x=0.1$] case, the high value of not less than 6000 GHz was obtained for fQ value in a not less than 1200 ** temperature region. Even if sintering temperature exceeds 1400 **, fQ value hardly changes. Therefore, as for the maximum of sintering temperature, it is preferred to consider it as 1400 **.

[0032]

[Table 1]

表 1

x	比誘電率	周波数 f (GHz)	f Q値 (GHz)
0	180	2.7	8500
0.1	170	2.6	8000
0.2	155	3.4	8500
0.3	130	2.8	8000
0.4	100	3.5	7000
0.5	94	3.5	6000
0.6	90	3.8	5000
0.7	60	4.2	1000

上欄の x は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ の x を指す。

[0033] (Example 2) The ratio of these metallic elements [in / for SrCO_3 , TiO_2 , and CaCO_3 / in the ratio of a metallic element / ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$]. After having mixed so that however, x might become (having made it change within the limits of 0-0.7), and holding at 1000 ** with an electric furnace for 1 hour, operated orthopedically on the cylindrical pellet with a diameter of 30 mm and a height of 20 mm, and hold at 1400 ** for 1 hour, and it was made to grind and mix and to react to it with an electric furnace, and sintered.

[0034] The dielectric constant and Q value of the sintered compact (sample) which were obtained were measured using network analyzer HP8510.

[0035] A result is shown in Table 2.

[0036] It decreased somewhat as x of a dielectric constant increased, so that clearly from this result, but when x was 0.5 or less, the high value exceeding 60 was obtained. fQ value is the highest when x is 0.2, and in $0 \leq x \leq 0.5$, the high value of not less than 6000 GHz was obtained.

[0037] Drawing 2 is a figure showing the sintering temperature about ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$, and the relation of Q value (it displays with fQ value). Namely, the ratio of these metallic elements [in / for SrCO_3 , TiO_2 , and CaCO_3 / in the ratio of a metallic element / ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$]. After mixing so that it may be set to ($x=0.4$

or $x = 0.1$), and carrying out temporary quenching at 1100 °C for 1 hour, it grinds and mixes and operates orthopedically like the above. [however,]

Then, it is the result of measuring the Q value of the sintered compact obtained by changing sintering temperature in 1100-1600 °C, and sintering it.

In the case of $x = 0.4$, O seal of - seal in a figure is a case of $x = 0.1$.

[0038]As shown in this figure, in any [of $x = 0.4$ and $x = 0.1$] case, the high value of not less than 6000 GHz was obtained for fQ value in a not less than 1200 °C temperature region. Even if sintering temperature exceeds 1400 °C, fQ value hardly changes. Therefore, as for the maximum of sintering temperature, it is preferred to consider it as 1400 °C.

[0039]

[Table 2]

表 2

x	比誘電率	周波数 f (GHz)	f Q値 (GHz)
0	65	4.5	20000
0.1	65	4.5	23000
0.2	64	4.5	30000
0.3	63	4.4	10000
0.4	63	4.3	7000
0.5	62	4.3	6000
0.6	60	4.3	5000
0.7	60	4.3	1000

上欄の x は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の x を指す。

[0040]

[Effect of the Invention]An expensive rare earth element is not contained but it has high permittivity, and the ceramic dielectric material of this invention has high Q value, and it is preferred for it as charges of electronic-parts material, such as a filter. This material can be easily manufactured by this invention method.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A ceramic dielectric material expressing a presentation with ${}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (however, $0 \leq x \leq 0.5$), and having a tetragonal $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type crystal structure.

[Claim 2]A ceramic dielectric material expressing a presentation with ${}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ (however, $0 \leq x \leq 0.5$), and having a tetragonal $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type crystal structure.

[Claim 3]About each of Ca, Sr, and Ti, the oxide, a chloride, a nitrate, At least one sort of powder of an oxalate and the carbonation things is mixed so that a ratio of said metallic element may enter within the limits of a ratio of these metallic elements in a presentation indicated to claim 1, A manufacturing method of the ceramic dielectric material according to claim 1 holding in a not less than 1200 ** temperature region for 1 hour or more.

[Claim 4]About each of Ca, Sr, and Ti, the oxide, a chloride, a nitrate, At least one sort of powder of an oxalate and the carbonation things is mixed so that a ratio of said metallic element may enter within the limits of a ratio of these metallic elements in a presentation indicated to claim 2, A manufacturing method of the ceramic dielectric material according to claim 2 holding in a not less than 1200 ** temperature region for 1 hour or more.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330157

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
C 0 4 B	35/46		C 0 4 B	35/46
H 0 1 B	3/12	3 2 6	H 0 1 B	3/12
H 0 1 P	1/20		H 0 1 P	1/20
	7/10			7/10
E				
3 2 6				
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)				
(21)出願番号	特願平9-141307			
(22)出願日	平成9年(1997)5月30日			
(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号			
(72)発明者	吉田 政司 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内			
(74)代理人	弁理士 森 道雄 (外1名)			

(54)【発明の名称】 セラミックス誘電体材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】高価な希土類元素を含まず、高誘電率を有し、かつQ値が高いセラミックス誘電体材料、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】(1)組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)で表され、正方晶 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型結晶構造を有するセラミックス誘電体材料。(2)組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)で表され、正方晶 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型結晶構造を有するセラミックス誘電体材料。

(3)これらの材料は、Ca、SrおよびTiのそれぞれについて、その酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩および炭酸化物のうちの少なくとも1種の粉末を(1)または(2)の組成物が得られるように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持することにより製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表され、正方晶 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型結晶構造を有することを特徴とするセラミックス誘電体材料。

【請求項2】組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表され、正方晶 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型結晶構造を有することを特徴とするセラミックス誘電体材料。

【請求項3】Ca、SrおよびTiのそれぞれについて、その酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩および炭酸化物のうちの少なくとも1種の粉末を、前記金属元素の比が請求項1に記載される組成におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持することを特徴とする請求項1に記載のセラミックス誘電体材料の製造方法。

【請求項4】Ca、SrおよびTiのそれぞれについて、その酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩および炭酸化物のうちの少なくとも1種の粉末を、前記金属元素の比が請求項2に記載される組成におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持することを特徴とする請求項2に記載のセラミックス誘電体材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波を利用する通信に用いられる誘電体共振器フィルター等に使用される誘電体材料、あるいは、マイクロストリップ構造やストリップ構造のフィルターの基板として使用される誘電体材料、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロ波を利用する通信に使用される誘電体共振器フィルター等、あるいはマイクロストリップ構造やストリップ構造のフィルターの基板など、電子部品用の材料として、磁器（セラミックス）製の誘電体材料がよく用いられている。これら誘電体材料においては、誘電率が大きく、誘電損失（ $1/Q$ ）が小さいこと（すなわち、 Q 値が大きいこと）が要求される。誘電率が大きければ、フィルター等、電子部品の小型化が容易になるからである。

【0003】比誘電率が60以上で、 fQ 値が6000GHz以上の誘電体材料として、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)_{2/(x+2)}\text{TiO}_3$ が知られている。しかし、この誘電体材料は、高価な希土類元素を用いるのでコスト高になるという欠点がある。

【0004】一方、希土類元素を用いない高誘電率の材料としては SrTiO_3 や CaTiO_3 が知られているが、 fQ 値はそれぞれ2000GHzおよび5000GHz程度と小さい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況に鑑みなされたもので、高価な希土類元素を用いず、高誘電率を有し、かつ fQ 値が高いセラミックス誘電体材料、およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するため検討を重ねた結果、Sr、Ca、TiおよびO（酸素）の4元素からなる化合物であって、SrとCaの比が所定の条件を満たすものが高誘電率、および高 Q 値を有することを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】本発明の要旨は、下記のセラミックス誘電体材料（（1）および（2）の発明）、ならびにそれらの製造方法（（3）および（4）の発明）にある。

【0008】（1）組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表され、正方晶 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型結晶構造を有することを特徴とするセラミックス誘電体材料。

【0009】（2）組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表され、正方晶 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型結晶構造を有することを特徴とするセラミックス誘電体材料。

【0010】（3）Ca、SrおよびTiのそれぞれについて、その酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩および炭酸化物のうちの少なくとも1種の粉末を、前記金属元素の比が上記（1）に記載される組成におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持することを特徴とする上記（1）に記載のセラミックス誘電体材料の製造方法。

【0011】（4）Ca、SrおよびTiのそれぞれについて、その酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩および炭酸化物のうちの少なくとも1種の粉末を、前記金属元素の比が上記（2）に記載される組成におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持することを特徴とする上記（2）に記載のセラミックス誘電体材料の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明（上記（1）～（4）の発明）を詳しく説明する。

【0013】上記（1）の発明は、組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表され、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型結晶構造を有するセラミックス誘電体材料である。 x を0.5以下（0を含む）に限定する理由は、 x が0.5を超えると、 fQ 値が6000GHzより小さく、したがって、誘電損失が大きくなり、マイクロ波フィルター材料として適さないからである。なお、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型結晶構造以外のものが含まれる場合は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）のみではなく、多種の化合物の混

合物となり、誘電特性のよいものは得られない。

【0014】上記(2)の発明は、組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)で表され、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型結晶構造を有するセラミックス誘電体材料である。 x を0.5以下(0を含む)に限定するのは、(1)の発明におけると同様、 x が0.5を超えると、 fQ 値が6000GHzより小さく、誘電損失が大きくなり、マイクロ波フィルター材料としては不適当だからである。なお、(1)の発明におけると同様、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型結晶構造以外のものが含まれる場合は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)のみではなく、多種の化合物の混合物となり、やはり誘電特性のよいものは得られない。

【0015】上記(1)および(2)のセラミックス誘電体材料は、高誘電率を有し、かつ fQ 値も高く、マイクロ波フィルター材料として好適である。

【0016】上記(3)および(4)の発明は、それぞれ(1)の誘電体材料の製造方法、および(2)の誘電体材料の製造方法である。

【0017】(3)の方法においては、Ca、SrおよびTiの化合物の粉末を、これら金属元素の比が上記(1)に記載される組成、すなわち $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持して反応させ、焼結体とする。

【0018】焼結温度を1200℃以上に限定するのは、後述する実施例に示すように、1200℃より低い温度では fQ 値が小さい材料しか得られないからである。上限は特に限定しないが、1400℃を超えても fQ 値はほとんど変化せず、製造コストが高むだけなので、1400℃とするのが好ましい。

【0019】焼結時間は、1時間に満たないと焼結が十分に進行せず、緻密な材料が得られないため誘電率が小さくなるので、1時間以上とする。上限は特に限定しないが、10時間以上加熱しても特性の向上はほとんどみられないので、10時間とするのが好ましい。

【0020】Ca、SrおよびTiの化合物としては、これらそれぞれの金属の酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩または炭酸化合物を用いることができる。いずれの金属についても、これらの化合物の1種または2種以上を使用すればよい。

【0021】なお、使用に際しては、粉末状とする。粉末の粒径は特に限定しないが、後の工程で焼結処理を行ったときに、少なくとも1時間で焼結反応が十分に進行する程度の粒径であればよい。望ましい粒径は3μm以下である。

【0022】(4)の方法においては、(3)の方法におけると同様に、Ca、SrおよびTiの化合物の粉末を、これら金属元素の比が上記(2)に記載される組

成、すなわち $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)におけるこれら金属元素の比の範囲内に入るように混合し、1200℃以上の温度域で1時間以上保持して反応させ、焼結体とする。

【0023】(4)の方法において、焼結温度を1200℃以上とし、焼結時間を1時間以上とする理由、ならびに、焼結温度と焼結時間の好ましい上限値および理由は、上述した(3)の方法の場合と同じである。

【0024】また、Ca、SrおよびTiの化合物としては、(3)の方法におけると同様、これらそれぞれの金属の酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩または炭酸化合物を用いることができる。いずれの金属についても、これらの化合物の1種または2種以上を使用すればよい。なお、使用に際して粉末状とするのは、(3)の方法の場合と同じである。

【0025】これら(3)および(4)の方法によれば、前記の(1)および(2)の高誘電率で、かつ高 fQ 値のセラミックス誘電体材料を容易に製造することができる。

【0026】

【実施例】

(実施例1) SrCO_3 、 TiO_2 および CaCO_3 を金属元素の比が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ におけるこれら金属元素の比(ただし、 x は0~0.7の範囲内で変化させた)になるように混合し、電気炉で1000℃に1時間保持した後、粉碎、混合し、直径が30mmで、高さが20mmの円筒状のペレットに整形し、電気炉で1400℃に1時間保持して焼結した。

【0027】得られた焼結体(試料)の誘電率および Q 値をネットワークアナライザーHP8510を用いて測定した。

【0028】結果を表1に示す。

【0029】この結果から明らかなように、比誘電率は x が増すにつれて多少減少したが、 x が0.5以下のときには、90を超える高い値が得られた。また、 fQ 値は、 x が0.2のとき最高で、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲では6000GHz以上の高い値が得られた。

【0030】図1は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ についての焼結温度と Q 値(fQ 値で表示)の関係を示す図である。すなわち、 SrCO_3 、 TiO_2 および CaCO_3 を金属元素の比が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ におけるこれら金属元素の比(ただし、 $x=0.4$ 、または $x=0.1$)になるように混合し、1100℃で1時間仮焼した後、粉碎、混合し、上記と同様に整形し、その後、焼結温度を1100~1600℃の範囲で変えて焼結し、得られた焼結体の Q 値を測定した結果である。なお、図中の●印は $x=0.4$ の場合、○印は $x=0.1$ の場合である。

【0031】この図に示されるように、 $x=0.4$ 、 $x=0.1$ のいずれの場合も、1200℃以上の温度域

で、f Q値が6000GHz以上の高い値が得られた。なお、焼結温度が1400℃を超えてもf Q値はほとんど変化しない。したがって、焼結温度の上限は1400℃とするのが好ましい。

【0032】

【表1】

表 1

x	比誘電率	周波数 f (GHz)	f Q値 (GHz)
0	180	2.7	6500
0.1	170	2.6	8000
0.2	155	3.4	8500
0.3	130	2.8	8000
0.4	100	3.5	7000
0.5	84	3.5	6000
0.6	90	3.6	5000
0.7	60	4.2	1000

上欄のxは、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ のxを指す。

【0033】（実施例2） SrCO_3 、 TiO_2 および CaCO_3 を金属元素の比が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ におけるこれら金属元素の比（ただし、xは0～0.7の範囲内で変化させた）になるように混合し、電気炉で1000℃に1時間保持した後、粉碎、混合し、直径が30mmで、高さが20mmの円筒状のペレットに整形し、電気炉で1400℃に1時間保持して反応させ、焼結した。

【0034】得られた焼結体（試料）の誘電率およびQ値をネットワークアナライザーHP8510を用いて測定した。

【0035】結果を表2に示す。

【0036】この結果から明らかなように、誘電率はxが増すにつれて多少減少したが、xが0.5以下のときには、60を超える高い値が得られた。また、f Q値は、xが0.2のとき最高で、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲では6000GHz以上の高い値が得られた。

【0037】図2は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ についての焼結温度とQ値（f Q値で表示）の関係を示す図である。すなわち、 SrCO_3 、 TiO_2 および CaCO_3 を金属元素の比が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2$

O_7 におけるこれら金属元素の比（ただし、 $x=0.4$ 、または $x=0.1$ ）になるように混合し、1100℃で1時間仮焼した後、粉碎、混合し、上記と同様に整形し、その後、焼結温度を1100～1600℃の範囲で変えて焼結し、得られた焼結体のQ値を測定した結果である。なお、図中の●印は $x=0.4$ の場合、○印は $x=0.1$ の場合である。

【0038】この図に示されるように、 $x=0.4$ 、 $x=0.1$ のいずれの場合も、1200℃以上の温度域で、f Q値が6000GHz以上の高い値が得られた。なお、焼結温度が1400℃を超えてもf Q値はほとんど変化しない。したがって、焼結温度の上限は1400℃とするのが好ましい。

【0039】

【表2】

表 2

x	比誘電率	周波数 f (GHz)	f Q値 (GHz)
0	65	4.5	20000
0.1	65	4.5	23000
0.2	64	4.5	30000
0.3	63	4.4	10000
0.4	63	4.3	7000
0.5	62	4.3	6000
0.6	60	4.3	5000
0.7	60	4.3	1000

上欄のxは、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ のxを指す。

【0040】

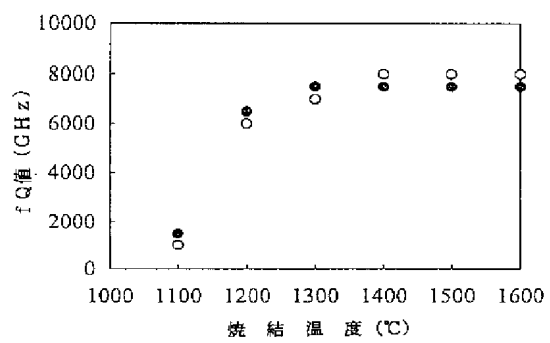
【発明の効果】本発明のセラミックス誘電体材料は、高価な希土類元素が含まれておらず、高誘電率を有し、かつQ値が高く、フィルター等の電子部品用材料として好適である。この材料は本発明方法により容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ についての焼結温度とf Q値の関係を示す図である。

【図2】 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ についての焼結温度とf Q値の関係を示す図である。

【図1】



【図2】

